

(54) SUPER THERMAL SHOCK-RESISTANT CERAMIC MATERIAL

(11) 1-246177 (A) (43) 2.10.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-72540 (22) 26.3.1988
 (71) INAX CORP (72) MITSURU WATADA
 (51) Int. Cl. C04B35/18

PURPOSE: To provide an inexpensive super thermal shock-resistant ceramic material capable of readily wiping off foulings by mixing a small amount of lithia based glass powder with $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ as a principal component in a specific proportion, forming and calcining the resultant mixture.

CONSTITUTION: A lithia based ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ based) glass powder is used as part of raw materials and $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ (n is 1.8~12.5) in an amount of $\geq 96\text{wt.}\%$ based on the total amount of the raw material is used as a principal component to prepare a raw material powder so as to provide the ratio of $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ in the final composition within the range of 2~0.5. The prepared raw material powder is formed and calcined to produce a super thermal shock-resistant ceramic material. The resultant ceramic material has thermal shock resistance of $\geq 800^\circ\text{C}$ temperature difference with surface gloss and excellent appearance, high bending strength and is suitably used as shallow pans, etc., of electric cookers.

(54) PRODUCTION OF REFRACTORY FOR MOLTEN STEEL

(11) 1-246178 (A) (43) 2.10.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-71635 (22) 25.3.1988
 (71) DENKI KAGAKU KOGYO K.K. (72) ICHIRO NASU(2)
 (51) Int. Cl. C04B35/58

PURPOSE: To obtain a refractory for molten steel, excellent in resistance to melting loss and thermal shock and having moderate bending strength, etc., by mixing BN powder having a high specific surface area with Al_2N_3 powder and Y_2O_3 at a specified weight ratio, applying a high pressure, forming the mixture and calcining the resultant compact at a prescribed temperature in a nonoxidizing atmosphere.

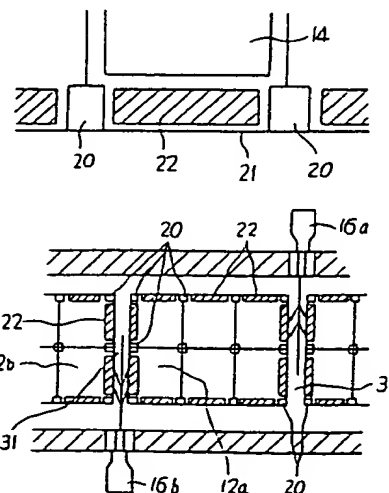
CONSTITUTION: Boron nitride powder having $\geq 30\text{m}^2/\text{g}$ specific surface area in an amount of 20~70pts.wt. is mixed with 30~80pts.wt. aluminum nitride powder and 0.1~8pts.wt. yttrium oxide powder. After or while forming under $\geq 1,000\text{kg}/\text{cm}^2$ pressure, the resultant mixed powder is then calcined at $1,600\sim 2,100^\circ\text{C}$ temperature in a nonoxidizing atmosphere (e.g., nitrogen atmosphere) to afford a refractory for molten steel. Thereby, the aimed refractory, excellent in resistance to melting loss and thermal shock and suitable especially for uses, such as break rings, nozzles, for continuous casting can be produced without using silicon nitride as a starting raw material.

(54) METHOD FOR CALCINING CERAMICS AND CALCINING TOOL USED THEREFOR

(11) 1-246179 (A) (43) 2.10.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-73463 (22) 29.3.1988
 (71) NGK INSULATORS LTD (72) KEIJI YASUDA(2)
 (51) Int. Cl. C04B35/64

PURPOSE: To obtain a product without dispersion in quality by providing shielding units on carts so as to prevent jetting streams of a combustion gas from directly contacting compacts and then installing passages for the jetting streams of the combustion gas in placing the compacts on the carts and calcining the compacts with the combustion gas.

CONSTITUTION: Plural carts (12a) and (12b) are movably arranged in a tunnel kiln provided with burners (16a) and (16b) and shelves for carrying ceramic compacts 14 are provided on the carts. Shielding units 22 are simultaneously installed so as to prevent jetting streams of a combustion gas from directly contacting the ceramic compacts 14. Ceramic honeycomb structures, etc., having the obliquely divided intermediate parts are preferred as the shielding units 22. Passages 31 for the jetting streams of the combustion gas are further formed between the carts (12a) and (12b). The ceramic compacts 14 are then placed on the carts (12a) and (12b) and uniformly calcined with the combustion gas from the burners (16a) and (16b).



⑯ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-246177

⑤ Int. Cl.⁴
C 04 B 35/18

識別記号 庁内整理番号
A-7412-4G

⑬ 公開 平成1年(1989)10月2日

審査請求 有 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 超耐熱衝撃性セラミックス材

⑮ 特 願 昭63-72540

⑯ 出 願 昭63(1988)3月26日

⑰ 発 明 者 綿 田 満 愛知県常滑市鯉江本町3丁目6番地 株式会社イナックス
内

⑱ 出 願 人 株式会社イナックス 愛知県常滑市鯉江本町3丁目6番地

⑲ 代 理 人 弁理士 吉田 和夫

明 細 書

1. 発明の名称

超耐熱衝撃性セラミックス材

2. 特許請求の範囲

(1) 一部原料としてリチア系のガラス粉が用いられるとともに、主成分としての $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ を原料の総量に対して96重量%以上で含有するように、且つ n が1.8～12.5で、 Li_2O と Al_2O_3 との比率 Li_2O/Al_2O_3 が2.0～0.5の範囲となるように調製された原料粉を成形・焼結して成る超耐熱衝撃性セラミックス材。

(2) 前記リチア系ガラスの添加量が5～70重量%の範囲である請求項(1)に記載の超耐熱衝撃性セラミックス材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は超耐熱衝撃性リチア系セラミックス材に関し、特に従来到達できなかった温度達800℃以上の耐熱衝撃性を有するセラミックス材に関する。

(従来の技術)

従来、耐熱衝撃性の材料として知られているものに(i)石英ガラスセラミックス、(a)石英ガラス製品、(n)コーディエライトセラミックス、(c)リチア系セラミックス等がある。このうち(i)の石英ガラスセラミックスは、熱膨張係数が殆ど0である石英ガラスの粉末を成形・焼結したもので、多くの化学物質に対して安定であるなどの利点を有している。また(a)の石英ガラス製品は、石英ガラスを熔融状態で成形したものであって、(i)の場合と同様化学的に安定であり、電気絶縁性にも優れているなど利点がある。一方(n)のコーディエライトセラミックスは、 $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ 系系地中に主としてα-コーディエライト($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)を析出させたものであって、高温における電気絶縁性に優れ、また使用する原料の入手が容易であり、比較的安価に製造できるなどの利点を有している。

最後に(c)のリチア系セラミックスは、

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系系地中に主として β -スボジューメン($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$)、 β -ユークリプタイト($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)等を析出させたものある。

(発明が解決しようとする課題)

ところで、このような耐熱衝撃性材料は各種用途に供されているが、近時電気調理器の天板としての用途が考えられている。但しこの電気調理器の天板として用いる場合には、比較的安価に製造できること、表面が汚れた場合にもその汚れを容易に拭き取ることができること、容易に成形できること、安定した品質のものを簡単に製造できること等の条件を満たすことが必要であり、とりわけ電気調理器の天板は800~1000℃近くにも加熱され、しかも鍋等から水がこぼれ落ちた場合には加熱部が急激に冷却されることから、温度差800℃以上の耐熱衝撃性を有することが必要とされる。

これらの点についてみると、上記した従来の耐熱衝撃性材料は何れも不十分であって、実用に供

ストが非常に高くなり、一般消費材として実用に供するには困難がある。またこの石英ガラス製品は、所詮はガラスであるから機械的強度が低く(500~600 kgf/cm²)、壊れ易いなどの問題もある。

次に(n)のコーディエライトセラミックスの場合には、焼成温度範囲が狭いために工業的に安定して緻密な焼結体を得ることが難しく、またかかる緻密な焼結体とした場合に熱膨張係数を 2×10^{-6} 以下にすることが困難であって、耐熱衝撃性がせいぜい温度差で500℃どまりであり、これも上記天板としての用途には供し得ないものである。

最後に(ii)のリチア系セラミックスの場合、これも焼成温度範囲が狭くて工業的に安定して緻密な焼結体を得ることが難しい問題がある。即ち原料成形体を焼結しても各粒子がなかなか焼き結らず、このために析出する結晶は β -スボジューメン、 β -ユークリプタイト等熱膨張係数の極めて小さいものであっても、焼結体の構造がガサガサ

し得ないものであった。

例えば(i)の石英ガラスセラミックスの場合、石英ガラスそのものの熱膨張係数は0に近いものの、この石英ガラスは熔融温度が1700℃程度と高いために、これを焼結したときに簡単に粒子が焼き結らず、得られる焼結体は石英ガラス粉末を軽く焼結した程度の、いわばガサガサの構造のものであって、気孔率が8~15%と大きく、このために曲げ強度は100~180 kgf/cm²程度と弱く、結果として天板としての使用に耐えるような十分な耐熱衝撃性を得ることができなかった。またこの石英ガラスセラミックスは、その多孔質構造のために汚れ易く、吸水性も高い等の問題もある。

また(ii)の石英ガラス製品の場合には、上記したように石英ガラスの熔融温度が1700℃と高温であり、しかも熔融されたときに粘度が下がらず高粘性のままの状態であって、気泡が抜け難いために成形が難しいことの外、奇麗な製品が得られ難く、加えてその製造が困難であることからコ

の多孔質のものとなって汚れ易い外、強度が不足して結果的に十分な耐熱衝撃性が得られない。

このように従来知られている耐熱衝撃性の材料は、何れも耐熱衝撃温度差がせいぜい800℃どまりであり、それ以上の耐熱衝撃性を要求される用途には供し得ないものであった。

尚、耐熱衝撃性材料としては以上の他に結晶化ガラス質のものもあるが、かかる結晶化ガラス質の材料においても、1000℃での連続使用に耐え、しかも耐熱衝撃温度差が800℃を保證されているものは提供されていない。

(課題を解決するための手段)

そこで本発明者は従来到達できなかった温度差800℃以上の耐熱衝撃性の材料を得るべく鋭意研究を重ねる過程で、(ii)のリチア系セラミックスに注目し、これを改良することで温度差800℃以上の耐熱衝撃性の得られることを知得し、本発明を完成した。而して本発明の要旨とするところは、一部原料としてリチア系のガラス粉が用いられるとともに、主成分としての $\text{Li}_2\text{O}\cdot$

$Al_2O_3 \cdot nSiO_2$ を原料の重量に対して98重量%以上で含有するように、且つ n が1.8～12.5で、 Li_2O と Al_2O_3 との比率 Li_2O/Al_2O_3 が2.0～0.5の範囲となるように調整された原料粉を成形・焼結して超耐熱衝撃性セラミックス材となすことにある。

即ち本発明では原料の一部として同じリチア系($Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系)のガラス粉末を用い、そして原料の最終組成を、 Li_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等の成分が上記特定範囲内で含まれるように調整するようにしたのである。ここで n の数値は Li_2O 、 Al_2O_3 の係数を1とした場合の数値であり、また Li_2O と Al_2O_3 との量比(Li_2O/Al_2O_3)は1:1であるのが望ましいが、上記したようにその量比は2.0～0.5の範囲内であれば本発明の効果を奏し得る。尚、 Li_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の上記量比を重量%で示すと、 Li_2O が5～15重量%、 Al_2O_3 が10～45重量%、 SiO_2 が45～85重量%である。

一方ガラス粉の添加量は適宜変更可能であるが

原料の重量に対して5～70重量%の範囲内に抑えることが望ましい。

かかる本発明によると、800℃以上の超耐熱衝撃性の得られることが確認されているが、その正確な理由については解っていない。推察される理由としては、(a)従来焼成温度範囲が狭く、焼結性の悪かったリチア系セラミックス原料の一部として、同じリチア系のガラス粉を用いることにより、かかるガラス粉が比較的低温で溶融して反応性を高め、以て粒子間の焼結性を高めること、(b)溶融したガラスが粒子間の孔隙を埋めて全体として焼結体の緻密性が高まること、(c)ガラスとしてリチア系のもを用いることにより且つ原料全体としての組成を上記特定範囲に調整することにより、析出する結晶並びに残存するガラス相が何れも熱膨張係数の極めて低いもののみとなること、などが考えられる。またこの外、得られる結晶の種類は従来のリチア系セラミックスと同じであったとしても、結晶の配列構造、形態等が従来のもものと異なっていることが予想される。

何れにしても本発明によりリチア系セラミックスの耐熱衝撃温度差が800℃以上に高められることが再現性のある事実として確認されており、その正確な理由の解明については今後の研究に待つものである。

(実施例)

次に本発明をより具体的に明らかにするため、以下その実施例につき説明する。

[実施例1]

第1表に組成を示すベタライト90部、ガラス10部をボールミルを用いて細粉混合し、成形用原料を作成した。これを100×100×4mmの板状体に成形した後1225℃で2時間焼成した。焼成後再度昇温し、1000℃で水中に投入したが焼結体にはクラック等の欠点は発生しなかった。尚この焼結体は緻密であって曲げ強度が1200kgf/cm²と高強度を示した。

[実施例2]

ベタライト(第1表)70部、ガラス20部、柱目粘土(第1表)10部をボールミルを用いて

表1: 使用原料の組成と化学組成

原料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Li ₂ O	備考
スピネル	64.30	26.00	0.03	0.05	-	0.10	0.10	0.01	0.02	0.10	7.60	
ベタライト	75.8	16.7	-	0.2	0.1	0.8	0.8	tr.	-	-	3.7	
シリマライト	38.3	55.5	0.7	0.6	0.7	0.3	0.1	1.3	-	-	-	
柱目粘土	47.3	33.5	2.0	0.2	0.3	0.6	-	0.8	-	-	-	15.3
ガラス	69	16	-	-	-	1	1	-	-	1	16	

顔料配合し、成形用原料を作成した。これを第1の実施例と同じ形状の成形体に成形後、1150℃で2時間焼成した。得られた焼結体は1000℃からの水中投入で異常を生じなかった。尚この焼結体は第1の実施例と同様に緻密体であり、曲げ強度は1300 kgf/cm²であった。

【実施例3】

シリマナイト(第1表)35部、ガラス65部を第1、第2の実施例と同様に処理して原料を作成し、これを成形後焼結した。得られた焼結体は1000℃からの水中投入で異常を示さなかった。尚この焼結体は上記実施例と同様に緻密体であり、曲げ強度は1250 kgf/cm²を示した。

【実施例4】

珪酸アルミニウム(Al₂O₃・SiO₂)25部、ガラス40部及びスボジュメン(第1表)35部を用いてその原料成形体を上記実施例と同様に焼結した。得られた焼結体は1000℃からの水中投入で異常を生じなかった。尚この焼結体は緻密体であり、曲げ強度は1300 kgf/cm²であった。

も本発明のセラミックス材は工業的に安価に製造でき、その品質信頼性も高い外、緻密な構造体であるから汚れが付いても容易に拭き取ることができる。更に加えられたガラス成分によって表面に光沢があって外観的にも優れる外、曲げ強度が高い(1200~1500 kgf/cm²のものが容易に得られる)ために、機械的な衝撃に対しても良く耐えることができる。

かかるセラミックス材は過酷な熱衝撃を受ける各種部品、材料として好適に使用することができる。

特許出願人 株式会社 イナックス
代理人 弁理士 吉田 和夫

このように上記実施例の何れの場合にも、得られた焼結体は極めて優れた耐熱衝撃性を示した。

尚、炭酸リチウム、粘土、フリント系を1020~1120℃で焼成して吸水率1%以下のものが得られているが、曲げ強度は422 kgf/cm²と弱いものである。また耐熱衝撃性材料として知られているスボジュメン析出結晶化ガラス(例えば商品名ネオセラム(日本電気ガラス社))の場合、曲げ強度は1500 kgf/cm²と強いが耐熱衝撃温度差はΔT=600℃までしか保証されていない(サンプルサイズは100×100×3mm)。

以上本発明について詳述したが、本発明のセラミックス材は上記電気調理器用の天板としての用途のみならず、超耐熱衝撃性の要求される各種用途に供し得るものであることは言うまでもない。

(発明の効果)

上に述べたように、本発明によれば従来到達できなかった温度差800℃以上の超耐熱衝撃性を有するリチア系セラミックス材が得られる。しか

手続補正書(自発)

昭和63年11月2日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第72540号

2. 発明の名称

超耐熱衝撃性セラミックス材

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 愛知県常滑市鯉江本町3丁目6番地

名 称 (047) 株式会社 イナックス

代表者 伊 奈 輝 三

4. 代理人

電話 052-451-9300

住 所 名古屋市中村区椿町1番3号
第一地産ビル904号 〒453

氏 名 弁理士(8944) 吉田 和夫



5. 補正の対象

- (1) 明細書の発明の詳細な説明の欄
- (2) 明細書の図面の簡単な説明の欄
- (3) 図面

6. 補正の内容

- (1) 明細書第12頁15行目の「のみならず、超耐熱衝撃性の」とあるのを「のみならず、例えば第1図に示すようにガス用のクッキング板1として用いたり、その他超耐熱衝撃性の」と補正する。
- (2) 明細書第13頁10～11行目の「使用することができる。」の後に下記の文章を挿入する。

記

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一般用例を説明する説明図である。

1：ガス用クッキング板

- (3) 図面補正として別紙の通り第1図を追加する。

以 上

第 1 図

